



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : D06M 15/643, 15/647, C08G 77/388, 77/26, 77/46		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/33034 (43) Date de publication internationale: 12 septembre 1997 (12.09.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00378 (22) Date de dépôt international: 4 mars 1997 (04.03.97)		(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(30) Données relatives à la priorité: 96/02805 6 mars 1996 (06.03.96) FR		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).			
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): BRANLARD, Paul [FR/FR]; 2, rue Soeur-Bouvier, F-69005 Lyon (FR). GUEN-NOUNI, Nathalie [FR/FR]; 1, rue Gabriel-Péri, F-69200 Vénissieux (FR). MIGNANI, Gérard [FR/FR]; 2, avenue des Frères-Lumière, F-69008 Lyon (FR).			
(74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).			

(54) Title: METHOD FOR SOFTENING A FABRIC MATERIAL, PREVENTING YELLOWING THEREOF AND CONFERRING HYDROPHILIC PROPERTIES THERETO BY MEANS OF A POLYORGANOSILOXANE COMPOSITION

(54) Titre: PROCEDE POUR ADOUCIR ET RENDRE NON JAUNISSANT ET HYDROPHILE UNE MATIERE TEXTILE DANS LEQUEL ON UTILISE UNE COMPOSITION COMPRENANT UN POLYORGANOSILOXANE

R_a X_b V_c Si O 4(publ)
2 (1)

(57) Abstract

A method for conditioning fabric materials by conferring a pleasant feel and good hydrophilic properties thereto as well as preventing yellowing thereof, wherein the fabric materials are contacted with a composition including at least one linear, cyclic or three-dimensional polyorganosiloxane. The polyorganosiloxane includes identical or different units of general formula (I), wherein (1) a is 0, 1, 2 or 3, b is 0, 1, 2 or 3, c is 0, 1, 2 or 3, and a+b+c≤3, (2) the R symbols are monovalent hydrocarbon radicals, (3) the X symbols are identical and/or different functional residues and represent a polyether of formula (CH₂)_n-(OCH₂CH₂)_a(OCH₂CHCH₃)_b-OR², and (4) the V symbols are identical and/or different functional residues and represent a residue with one or more sterically hindered piperidinyl groups.

(57) Abrégé

Procédé de conditionnement de matières textiles apportant un toucher agréable, une bonne hydrophilie et une absence de jaunissement, dans lequel les matières textiles sont mises en contact avec une composition comprenant au moins un polyorganosiloxane linéaire, cyclique ou tridimensionnel. Ce polyorganosiloxane comprend des motifs identiques ou différents de formule générale (I) dans laquelle: (1) a = 0, 1, 2 ou 3, b = 0, 1, 2 ou 3, c = 0, 1, 2 ou 3, a+b+c≤3; (2) les symboles R représentent des radicaux hydrocarbone monovalents; (3) les symboles X sont des restes fonctionnels identiques et/ou différents et représentent un polyether de formule: (CH₂)_n-(OCH₂CH₂)_a(OCH₂CHCH₃)_b-OR²; (4) les symboles V sont des restes fonctionnels identiques et/ou différents et représentent un reste à groupe(s) pipéridinyle(s) stériquement encombré(s).

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Liberia	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lithuanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

**PROCEDE POUR ADOUCIR ET RENDRE NON JAUNISSANT ET HYDROPHILE
UNE MATIERE TEXTILE DANS LEQUEL ON UTILISE UNE COMPOSITION
COMPRENANT UN POLYORGANOSILOXANE**

5

La présente invention concerne un procédé de conditionnement de matières textiles apportant à la fibre textile une bonne hydrophilie, une absence de jaunissement et un toucher agréable à la main, c'est-à-dire des propriétés de douceur.

10 La littérature décrit des procédés de conditionnement de matières textiles.

US-A-4 409 267 décrit l'utilisation d'un polyorganosiloxane mixte porteur d'une part de fonction(s) amine(s) primaire(s) ou de fonction(s) amine(s) secondaire(s) substituée(s) par exemple par des restes renfermant un groupe OH ou O-alkyle, et d'autre part de fonction(s) polyoxyde d'alkylène comme additif d'une composition pour le 15 traitement de matières textiles.

EP-546 231 décrit l'utilisation d'un polyorganosiloxane porteur de motif(s) de formule :



où y est compris entre 2 et 8 et y' est égal à 0 ou 1.

20 EP-A-0 459 822 décrit des compositions détergentes homogènes et transparentes comprenant un polyorganosiloxane à fonction(s) amine(s) secondaire(s) ou tertiaire(s) substituée(s) par exemple par des restes renfermant un groupe OH, ledit silicone étant utilisé en mélange avec un agent adoucissant à base d'un sel d'ammonium quaternaire.

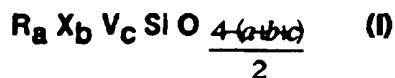
25 Un avantage du procédé selon la présente invention est de permettre d'obtenir des matières textiles présentant les propriétés de non-jaunissement, douceur et hydrophilie annoncées précédemment.

Un autre avantage du procédé selon la présente invention provient du fait que celui ci peut être mis en oeuvre avec un polyorganosiloxane de préparation facile industriellement et stable au stockage.

30 Un autre avantage du procédé selon la présente invention provient du conditionnement aisément de la composition contenant le polyorganosiloxane selon l'invention pour son application sur les matières à traiter.

35 Il a donc maintenant été trouvé, et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention, un procédé de conditionnement de matières textiles pour leur apporter un toucher agréable, une bonne hydrophilie et une absence de jaunissement, dans lequel les matières textiles sont mises en contact avec une composition comprenant au moins un

polyorganosiloxane linéaire, cyclique ou tridimensionnel, porteur entre autre de fonction(s) amine(s) substituée(s) et, de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 500 000 grammes, de préférence de l'ordre de 10 000 à 300 000 grammes, caractérisé en ce que le polyorganosiloxane comprend des motifs identiques ou différents de 5 formule générale (I) :



dans laquelle :

- (1) $a = 0, 1, 2$ ou 3
- $b = 0, 1, 2$ ou 3
- 10 $c = 0, 1, 2$ ou 3
- $a+b+c \leq 3$
- (2) les symboles R sont identiques et/ou différents et représentent un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les radicaux alkoxy linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle et, de préférence un radical hydroxy, un radical éthoxy, un radical méthoxy ou un radical méthyle.
- 15 (3) les symboles X sont des restes fonctionnels identiques et/ou différents et représentent un polyether de formule :

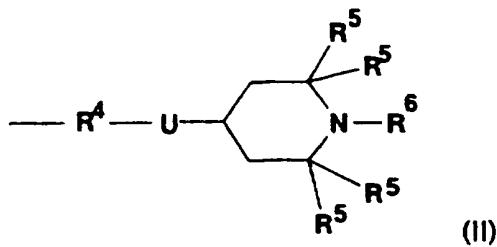


- 20 α et β sont des valeurs décimales totalement indépendantes telles que :

$$\alpha > 0, \beta \geq 0 \quad \text{et} \quad 100 \times \alpha / (\alpha + \beta) \geq 50,$$

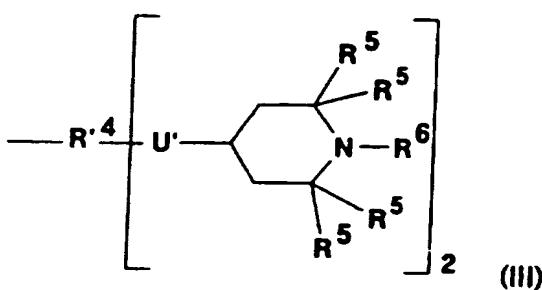
R^2 est un atome d'hydrogène, COR^3 ou un radical alkyle linéaire, et
 R^3 est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire.

- 25 (4) les symboles V sont des restes fonctionnels identiques et/ou différents et représentent un reste à groupe(s) pipéridinyle(s) stériquement encombré(s) choisi parmi :

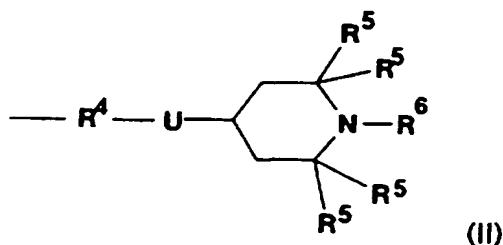


3

ou

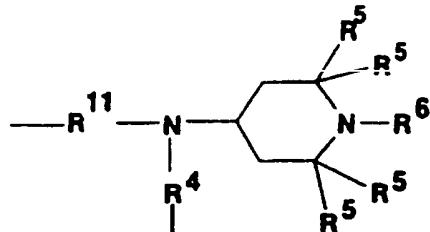


Pour les restes de formule (II) :



- 5 * R^4 est un radical hydrocarboné divalent choisi parmi :
- les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés, ayant 2 à 18 atomes de carbone;
 - les radicaux alkylène-carbonyle dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 20 atomes de carbone;
 - les radicaux alkylène-cyclohexylène dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 12 atomes de carbone et la partie cyclohexylène comporte un groupement OH et éventuellement 1 ou 2 radicaux alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone;
- 10 • les radicaux de formule $-R^7 - O - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 identiques ou différents représentent des radicaux alkylènes ayant 1 à 12 atomes de carbone;
- 15 • les radicaux de formule $-R^7 - O - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 ont les significations indiquées précédemment et l'un d'entre eux ou les deux sont substitués par un ou deux groupement(s) -OH;
- 20 • les radicaux de formule $-R^7 - COO - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 ont les significations indiquées précédemment;
- 25 • les radicaux de formule $-R^8 - O - R^9 - O - CO - R^8$ dans laquelle les radicaux R^8 et R^9 identiques ou différents, représentent des radicaux alkylènes ayant 2 à 12 atomes de carbone et le radical R^9 est éventuellement substitué par un radical hydroxyle;

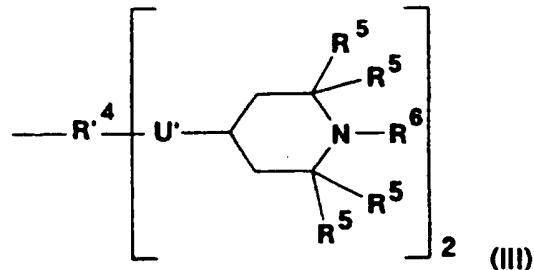
- U représente $-O-$ ou $-NR^{10}-$, R^{10} étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone et un radical divalent de formule :



5 dans laquelle R^4 a la signification indiquée précédemment, R^5 et R^6 ont les significations indiquées ci-après et R^{11} représente un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, l'un des liens valentiels (celui de R^{11}) étant relié à l'atome de $-NR^{10}-$, l'autre (celui de R^4) étant relié à un atome de silicium;

- 10
- * les radicaux R^5 sont identiques ou différents, choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant 1 à 3 atomes de carbone et le radical phényle;
 - * le radical R^6 représente un radical hydrogène ou le radical R^5 ou $O\cdot$;

Pour les restes de formule (III) :



- 15
- R^4 est choisi parmi un groupement trivalent de formule :



et un groupement trivalent de formule :



- U' représente -O- ou NR¹², R¹² étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène et un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone;
 - R⁵ et R⁶ ont les mêmes significations que celles données à propos de la formule (II).
- 5 (5) le taux de motifs Q et T étant inférieur ou égal à 10% en mole;
- (6) le taux de motifs de formule (I) dans lequel l'atome de silicium porte un reste fonctionnel X est inférieur ou égal à 20% en mole; et,
- 10 (7) le taux de motifs de formule (I) dans lequel l'atome de silicium porte un reste fonctionnel V est inférieur ou égal à 20% en mole;

Avantageusement, les valeurs α et β d'au moins un reste fonctionnel X sont telles que α est compris entre 0 et 80 (à l'exclusion de 0), β est compris entre 1 et 60 et

$$100 \times \alpha / (\alpha + \beta) \geq 80$$

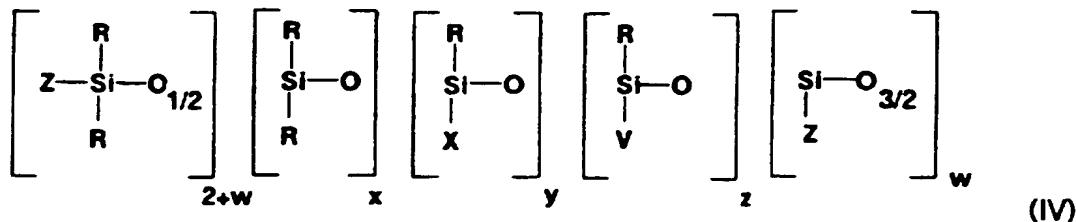
15

Plus particulièrement, au moins un des restes fonctionnels X du polyorganosiloxane est tel que α est compris entre 8 et 25 et β est compris entre 1 et 7.

20 Selon un des modes préférés du procédé de l'invention, au moins un des restes fonctionnels X du polyorganosiloxane utilisé dans ledit procédé est tel que n est égal à 3. Avantageusement, le même reste fonctionnel X est tel que n est égal à 3, α est compris entre 8 et 25 et β est compris entre 1 et 7.

Selon un autre mode préféré de réalisation du procédé de l'invention, le polyorganosiloxane mis en oeuvre dans ledit procédé est un polyorganosiloxane de formule moyenne :

25



dans laquelle :

30

- (1') les symboles R sont identiques ou différents et ont les significations données précédemment;
- (2') les symboles X sont identiques ou différents et ont les significations données précédemment;

- (3') les symboles V sont identiques ou différents et ont les significations données précédemment;
- (4') les symboles Z sont identiques ou différents et représentent R, X et/ou V tels que définis précédemment; et
- 5 (5') x, y, z et w sont des valeurs décimales totalement indépendantes choisies en respectant les taux de motifs de (5), (6) et (7) de la revendication 1 et telles que :
- $10.4 < x + y + z + w < 3000$
- $10 < x < 2500$
- 10 $0.2 < y < 450$
- $0.2 < z < 450$
- $0 < w < 300$

Plus particulièrement, les valeurs décimales indépendantes x, y, z, et w du
15 polyorganosiloxane sont choisies telles que :

- $100 < x < 2000$
- $2 < y < 20$
- $0.8 < z < 20$
- $0 < w < 20$
- 20

Quelle que soit la constitution choisie pour la composition contenant le polyorganosiloxane, le procédé de conditionnement peut être mis en œuvre sur toute matière naturelle ou synthétique sous forme tissée, non tissée ou tricotée.

Les fibres de ces matières peuvent être, notamment, constituées ou à base de
25 kératine, coton, lin, laine, viscose, rayonne, chanvre, soie, polypropylène, polyéthylène, polyester, polyuréthane, polyamide, acétate de cellulose ou un mélange de celles-ci.

La composition contenant le polyorganosiloxane peut être préparée sous de
30 nombreuses formes : liquide, gazeuse ou solide. Dans le cas d'une préparation liquide de la composition, celle ci sera avantageusement aqueuse soit sous forme de solution, dispersion ou d'émulsion.

De préférence, la composition est préparée sous forme d'émulsion aqueuse. Toutefois, la composition selon le procédé de l'invention peut être également utilisée en solution dans un solvant organique inert. Ce solvant peut être par exemple le toluène
35 ou bien le xylène.

Les émulsions aqueuses sont généralement à base d'un mélange d'huile et d'eau, et sont préparées selon les méthodes classiques bien connues de l'homme du métier en

utilisant des agents tensioactifs. Par exemple, les émulsions peuvent se faire par les méthodes dites directes ou par inversion. Leur réalisation est aisée et ne nécessite pas l'utilisation d'appareillage à haute vitesse d'agitation. Un appareillage à vitesse normale d'agitation peut-être utilisé.

5 En général, les émulsions aqueuses préparées en accord avec l'invention contiennent de préférence entre 20 et 90% en poids d'eau par rapport à la masse totale des constituants de l'émulsion. Pour une meilleure application, les émulsions préparées en accord avec l'invention sont de préférence diluées pour contenir entre 95 et 99.5% en poids d'eau, par rapport au poids total de l'émulsion. Ces émulsions s'avèrent stables
10 à température ambiante.

L'application du polyorganosiloxane selon l'invention sur les matières à traiter peut être effectuée sous des formes très diverses. Les applications peuvent être réalisées par immersion, enduction, pulvérisation, impression, "foulardage" (padding en anglais), enduction à la racle ou par tout autre moyen existant.

15 Par exemple, lorsque l'étoffe est traitée par une composition aqueuse contenant un polyorganosiloxane selon l'invention, on fait subir à la dite étoffe un traitement thermique pour chasser rapidement l'eau sous forme de vapeur.

20 La quantité de polyorganosiloxane déposée sur la matière à traiter varie selon la constitution et la fabrication de ladite matière. Les applications des compositions et notamment des émulsions aqueuses sur les matières traitées sont réalisées de telle sorte que l'augmentation de poids de la matière traitée n'excède pas 0.1 à 20% en poids par rapport au poids de la matière avant traitement. En général, les meilleurs résultats ont été observés avec une quantité de polyorganosiloxane comprise entre 0.1 et 2% en
25 poids par rapport au poids de la matière à traiter.

Les polyorganosiloxanes précédemment définis peuvent être préparés selon différents procédés.

Notamment, la Demanderesse a mis au point un procédé original de synthèse qui
30 permet de préparer les composés de formule (I) selon l'invention. Ce procédé fait intervenir des réactions de redistribution-condensation ou des réactions de redistribution.

Les réactions s'effectuent à partir d'au moins un composé polyorganosiloxane fonctionnalisé ou non, linéaire, ramifié et cyclique.

35 Selon les cas, ces réactions s'effectuent en présence d'au moins un silane ayant au moins une liaison Si-C liée à un groupement organique monovalent avec au moins

une liaison Si-O-C portant un groupement hydrocarboné qui peut être remplacé par une liaison éther-oxygène.

Sans silane, les réactions s'effectuent en présence d'au moins deux composés polyorganosiloxanes fonctionnalisés ou non, linéaires, ramifiés et cycliques.

5

Les composés utilisés dans le milieu réactionnel sont sélectionnés tels qu'au moins un premier composé soit fonctionnalisé avec un motif V et qu'un second composé soit fonctionnalisé avec un motif X. Cette sélection est d'ailleurs parfaitement illustré par les exemples 1 à 15 ci-après.

10 Les silanes utilisés ont pour formule :



- où les symboles Z sont des restes fonctionnels identiques ou différents et ont les significations données ci-avant pour la formule (IV);
- où les symboles R sont identiques ou différents et ont les significations données ci-avant pour la formule (I).

15 Les polyorganosiloxanes utilisés sont :

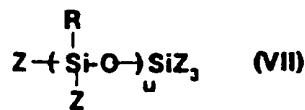
- des polydiorganosiloxanes cycliques ayant comme formule générale :



- 20 • où les symboles R sont identiques et/ou différents ayant les significations données ci-avant pour la formule (I) et, de préférence les symboles R sont des radicaux alkyles;
 - où les symboles Z sont identiques ou différents et ont les significations données ci-avant pour la formule (IV) et, de préférence les groupements Z sont identiques.
- 25 • où s est un nombre entier compris entre 3 et 10.

Avantageusement, dans le cas où Z est égale à R pour (VI), les radicaux R sont des radicaux alkyles et de préférence des radicaux méthyles (par exemple: l'hexaméthyltrisiloxane ou l'octaméthyltetrasiloxane).

- 30 ▫ des polyorganosiloxanes linéaires fonctionnalisés ayant comme formule générale :



dans laquelle :

- les symboles R sont identiques et/ou différents et ont les significations données ci-avant pour la formule (I) et, de préférence les symboles R sont des radicaux alkyles;
- 5 · les symboles Z sont identiques ou différents et ont les significations données ci-avant pour la formule (IV);
- u est un nombre entier compris entre 2 et 3000.

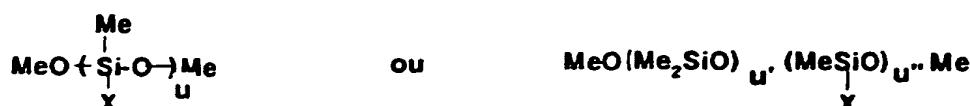
Avantageusement, les radicaux R de (VII) sont des radicaux alkyles, méthoxy et/ou hydroxy, et plus particulièrement des radicaux méthyles.

Les composés définis par la formule (VII) sont de préférence :



15 $HO(Me_2SiO)_uH$ ou $Me(Me_2Si-O)_uSiMe_3$

ou



20

ou



25

ou



30

ou



dans lesquelles u' et u'' sont des nombres entiers et sont définis de telle sorte que $u' + u'' = u$, u étant un nombre entier compris entre 2 et 3 000.

Les composés de l'invention répondant à la formule (I) peuvent être préparés suivant un procédé de synthèse original mettant en présence les matières premières définies ci-dessus :

a) dans le cas des réactions de redistribution-condensation :

- 5 · un silane ou un mélange de silanes de formule (V),
- un polydiorganosiloxane cyclique ou un mélange de polydiorganosiloxanes cycliques de formule (VI) où Z est égal à R,
- un polyorganosiloxane fonctionnalisé cyclique ou un mélange de polyorganosiloxanes fonctionnalisés cycliques de formule (VI),
- 10 · et en option un polyorganosiloxane linéaire de formule (VII).

b) dans le cas des réactions de redistribution :

- un polydiorganosiloxane cyclique ou un mélange de polydiorganosiloxanes cycliques de formule (VI) où Z est égal à R,
- un polyorganosiloxane cyclique ou un mélange de polyorganosiloxanes cycliques de formule (VI), et
- 15 · un polyorganosiloxane linéaire de formule (VII).

Les procédés de préparations des produits pour leur utilisation selon l'invention nécessitent l'emploi de conditions bien spécifiques.

20 Notamment, les réactions de redistribution-condensation ou de redistribution mises en jeu dans les procédés de préparations des composés de l'invention se font en présence d'un catalyseur basique. Le catalyseur généralement utilisé est une base telle qu'un hydroxyde, un carbonate ou un bicarbonate de métal alcalin (par exemple sodium, potassium). La quantité de base pure exprimée en pourcentage pondéral par rapport au 25 poids de l'ensemble des réactifs silicones présent dans le milieu réactionnel, se situe dans l'intervalle allant de 0,005 à 5%.

De plus, les réactions de redistribution-condensation et de redistribution sont conduites respectivement à des températures allant de 70°C à 160°C et à des températures allant de 120°C à 160°C. La durée de chauffe du milieu réactionnel pour 30 ces réactions dépend de la température choisie ci-dessus et peut varier de 3 à 8 heures.

En outre, en fin de réaction, le milieu réactionnel est amené à un pH neutre par addition d'une quantité appropriée d'un agent de neutralisation.

L'introduction des réactifs qui constituent les mélanges, tels qu'ils ont été définis ci-avant, doit être réalisée de telle sorte que le milieu réactif soit favorable à l'obtention d'un équilibre de redistribution après 3 à 8 heures, de préférence de 3 à 6 heures de temps de chauffe du milieu réactionnel.

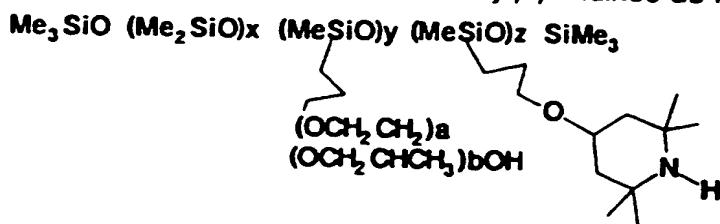
- 5 De plus, il a été observé que les conditions expérimentales mises en oeuvre dans les procédés de préparations sont particulièrement favorables quand on procède par coulée des polyorganosiloxanes fonctionnalisées. Plus spécifiquement, la formation des produits désirés selon l'invention est favorisée par coulée des composés de formule (VI) lorsque Z est égal à R ou V, et/ou des composés de formule (VII) lorsque Z est égal à V
 10 sur les composés de formules (VI) et/ou (VII) lorsque Z est égale à X.

Il a été observé également que le temps de coulée était aussi un paramètre déterminant pour optimiser les conditions expérimentales de préparation des polyorganosiloxanes utilisés dans le procédé de l'invention. De façon générale, le temps de coulée est au plus équivalent à la moitié du temps global de chauffe du milieu réactionnel. Dans les exemples décrits ci-après, le temps de coulée est de l'ordre de 1 à 4 heures.
 15

EXEMPLES

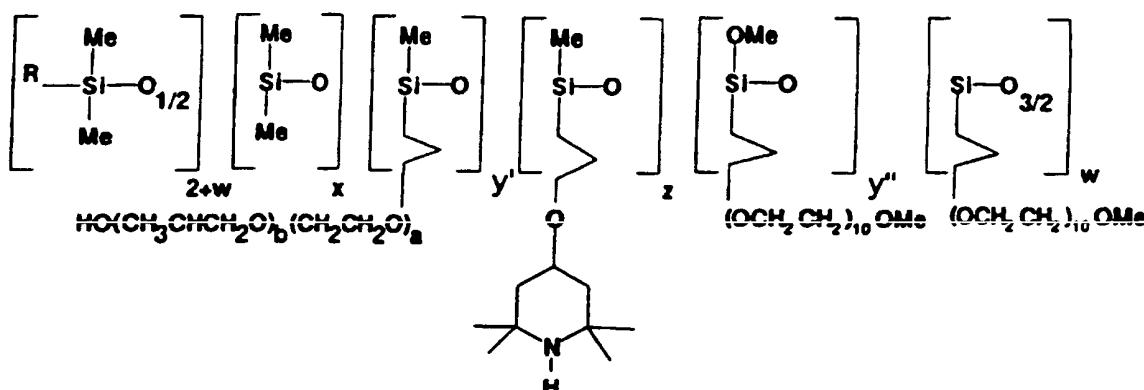
20 Les exemples ci-dessous illustrent la préparation de polyorganosiloxanes à fonction(s) pypéridinyle(s) stériquement encombrée(s) et à fonction(s) polyether(s) pour leur utilisation dans le procédé selon l'invention.

Les exemples 1 à 8 concernent la synthèse d'huiles non hydrolysables di-substituées par des fonctions polyéthers et tétraméthylpipéridines de formule générale :



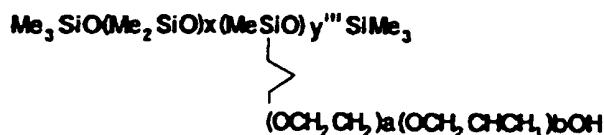
- 25 Les exemples 9 à 15 illustrent la synthèse d'huiles hydrolysables substituées par des fonctions polyéthers et tétraméthylpipéridines. Les huiles synthétisées sont de formule générale :

12



$y'+y''$ étant égal à y .

Les polydiméthylsiloxanes substitués par des motifs polyethers A, B, C ou D et, 5 utilisés dans les exemples 1 à 15 sont de formule :



	x	y''	a	b
A	8	3	10	2
B	35	9	20	5
C	50	15	11	0
D	12	3	10	2

Exemples 1 à 5

a) Procédure générale

Dans un réacteur équipé d'une agitation mécanique, d'une sonde de température, 10 d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant vertical, d'une ouverture de prise d'échantillon, on introduit les réactifs suivants :

- le polydiméthylsiloxane à fonctions polyethers A,
- l'octaméthylcyclotérasiloxane D4,
- la 1,3,5,7-tétraméthyl 1,3,5,7-tetrakis(3(2,2,6,6,-tétraméthylpyridinyl 4-oxy) propyl)cyclotérasiloxane D*4,
- le tétradiméthylsiloxane de formule moyenne $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_4\text{SiMe}_3$ (pour l'exemple 1).

L'agitation est mise en route et on désoxygène le ciel du réacteur par une circulation d'azote. Le milieu réactionnel est alors chauffé à 150°C. A cette 20 température, la potasse dissoute dans l'eau est introduite. Les conditions d'agitation et de chauffage sont maintenues 6 heures.

Le milieu est alors neutralisé par ajout d'acide phosphorique (10% en poids d'acide pur) et le milieu réactionnel est alors chauffé 1 heure à 150°C.

L'huile ainsi obtenue est dévolatilisée (150°C, 200 Pa, 2 h).

- 5 b) Les quantités de réactifs (en grammes) mis en oeuvre sont données table I.
- 5 c) Les caractéristiques des huiles obtenues sont données table III. Les structures des différentes huiles ont été confirmées par analyses de résonance magnétique nucléaire et de chromatographie d'exclusion stérique.

Exemple 6

- 10 a) Procédure expérimentale :

Dans un réacteur muni d'une agitation mécanique centrale, d'une sonde de température, d'un réfrigérant vertical d'une ampoule de coulée isobare et d'une ouverture pour prise d'échantillon, on charge le polydiméthylsiloxane à fonctions polyéthers (B). L'agitation est mise en route et on désoxygène le ciel du réacteur par une circulation d'azote. Le milieu réactionnel est alors chauffé à 150°C. A cette température, on introduit, par l'intermédiaire d'une seringue, une solution à 27.55% massique de potasse dans l'eau. La coulée du mélange de l'octaméthylcyclotérasiloxane (D4) et du 1,3,5,7-tétraméthyl 1,3,5,7-tétrakis (3(2,2,6,6,-tétraméthylpypéridinyl 4-oxy)propyl)cyclotérasiloxane (D*4) commence et dure 2 heures. Les conditions d'agitation et de chauffage sont ensuite maintenues 4 heures. Le milieu est alors neutralisé par ajout d'acide phosphorique (10% en poids d'acide pur) et le milieu réactionnel est alors chauffé 1 heure à 150°C.

L'huile ainsi obtenue est dévolatilisée (105°C, 13 Pa, 1 h).

- 25 b) Les quantités de réactifs (en grammes) mis en oeuvre sont données table I.

- c) Les caractéristiques des huiles obtenues sont données table III. Les structures des différentes huiles ont été confirmées par analyses de résonance magnétique nucléaire et de chromatographie d'exclusion stérique.

30 Exemples 7 et 8

- a) Procédure générale :

Dans un réacteur muni d'une agitation mécanique centrale, d'une sonde de température, d'un réfrigérant vertical, d'une ampoule de coulée isobare et d'une ouverture pour prise d'échantillon, on charge le polydiméthylsiloxane à fonctions polyéthers (C). L'agitation est mise en route et on désoxygène le ciel du réacteur

par une circulation d'azote. Le milieu réactionnel est alors chauffé à 150°C. A cette température, on introduit la potasse (15% en poids de base pure). La coulée du mélange de l'octaméthylcyclotérasiloxane (D4) et du 1,3,5,7-tétraméthyl 1,3,5,7-tétrakis(3(2,2,6,6,-tétraméthylpypéridinyl 4-oxy)propyl)cyclotérasiloxane (D*4) commence et dure 2 heures. Les conditions d'agitation et de chauffage sont ensuite maintenues 4 heures. Le milieu est alors neutralisé par ajout d'acide phosphorique (10% en poids d'acide pur) et le milieu réactionnel est alors chauffé 1 heure à 150°C.

L'huile ainsi obtenue est dévolatilisée (120°C, 13 Pa, 1 h).

- 10 b) Les quantités de réactifs (en grammes) mis en oeuvre sont données table II.
c) Les caractéristiques des huiles obtenues sont données table III. Les structures des différentes huiles ont été confirmées par analyses de résonance magnétique nucléaire et de chromatographie d'exclusion stérique.

15 Exemple 9

- a) Dans un réacteur muni d'une agitation mécanique centrale, d'une sonde de température, d'un réfrigérant vertical et d'une colonne à distillation munie d'un ballon récepteur et d'une ouverture pour prise d'échantillon, on charge le 1,3,5,7-tétraméthyl 1,3,5,7-tétrakis (3(2,2,6,6,-tétraméthylpypéridinyl 4-oxy) propyl) cyclotérasiloxane (D*4, 2.294 g), l'octaméthylcyclotérasiloxane (D4, 64,99 g) et le triméthoxysilane à fonctions polyéthers dont la formule est décrite ci-dessous :



25 L'agitation est mise en route et on désoxygène le ciel du réacteur par une circulation d'azote. Le ballon récepteur est refroidi par un bain d'acétone-carboglace. Le milieu réactionnel est alors chauffé à 90°C et on injecte ensuite à cette température 0.05 g d'une solution de potasse dans l'eau à 14%.

Les conditions d'agitation et de chauffage sont maintenues 2 heures et pendant ce temps, le méthanol est recueilli dans le ballon récepteur.

On introduit alors l'acide phosphorique (10% en poids d'acide pur, 0.117 g) dans le réacteur et le milieu réactionnel est alors chauffé 2 heures à la même température.

L'huile ainsi obtenue est dévolatilisée (150°C, 400 Pa, 1h30).

- 30 b) Les caractéristiques de l'huile obtenue sont données table IV. La structure de l'huile a été confirmée par analyses de résonance magnétique nucléaire et de chromatographie d'exclusion stérique.

Exemple 10

- a) Dans un réacteur muni d'une agitation mécanique centrale, d'une sonde de température, d'une ampoule de coulée isobare et d'une colonne à distillation munie d'un ballon récepteur et d'une ouverture pour prise d'échantillon, on charge le 1,3,5,7-tétraméthyl 1,3,5,7-tétrakis(3(2,2,6,6-tétraméthylpyridinyl 4-oxy)propyl)cyclotérasiloxane (D*4, 9,43 g) et l'octaméthylcyclotérasiloxane (D4, 129,00 g). L'agitation est mise en route et on désoxygène le ciel du réacteur par une circulation d'azote. Le ballon récepteur est refroidi par un bain d'acétone-carboglace. Le milieu réactionnel est alors chauffé à 90°C puis, à cette température, la potasse broyée (180 mg) est alors introduite. La coulée du mélange composé d'eau (0,886 g) et du triméthoxysilane à fonctions polyéthers (40,75 g) dont la formule est décrite ci-dessous :



par l'intermédiaire de l'ampoule de coulée commence alors et dure 30 minutes. L'addition terminée, l'ampoule de coulée est remplacée par un réfrigérant vertical.

Les conditions d'agitation et de chauffage sont maintenues 6 heures et pendant ce temps, le méthanol est recueilli dans le ballon récepteur.

On introduit alors l'acide phosphorique (10% en poids d'acide pur, 3,006 g) dans le réacteur et le milieu réactionnel est alors chauffé 2 heures à la même température.

L'huile ainsi obtenue est dévolatilisée (150°C, 400 Pa, 1h30).

- b) Les caractéristiques de l'huile obtenue sont données table IV. La structure de l'huile a été confirmée par analyses de résonance magnétique nucléaire et de chromatographie d'exclusion stérique.

Exemples 11 et 12

- a) Dans un réacteur, muni d'une agitation mécanique centrale, d'une sonde de température, d'un réfrigérant vertical et d'une colonne à distillation munie d'un ballon récepteur et d'une ouverture pour prise d'échantillon, on charge le 1,3,5,7-tétraméthyl 1,3,5,7-tétrakis(3(2,2,6,6-tétraméthylpyridinyl 4-oxy)propyl)cyclotérasiloxane (D*4), l'octaméthylcyclotérasiloxane (D4), le triméthoxysilane à fonctions polyéthers dont la formule est décrite ci-dessous :



le polydiméthylsiloxane de formule générale HO(Me₂SiO)₉H et la potasse broyée. L'agitation est mise en route et on désoxygène le ciel du réacteur par une circulation d'azote. Le ballon récepteur est refroidi par un bain d'acétone-

carboglace. Le milieu réactionnel est alors chauffé à 150°C. Les conditions d'agitation et de chauffage sont maintenues 4 heures et pendant ce temps, le méthanol est recueilli dans le ballon récepteur.

On introduit alors l'acide phosphorique (10% d'acide pur) dans le réacteur et le milieu réactionnel est alors chauffé 1 heure à 150°C.

L'huile ainsi obtenue est dévolatilisée (150°C, 400 Pa, 1h30).

Charges mises en oeuvre (g) :

	D4	HO(MeSiO) _n H	triméthoxysilane à fonctions polyéthers	D*4	KOH broyée	H ₃ PO ₄ 10%
exemple 11	90.27	40.33	40.76	9.42	0.170	2.84
exemple 12	82.42	48.40	40.75	9.43	0.170	2.84

- 10 b) Les caractéristiques des huiles obtenues sont données table IV. Les structures des différentes huiles ont été confirmées par analyses de résonance magnétique nucléaire et de chromatographie d'exclusion stérique.

Exemple 13

a) Le réacteur est muni d'une agitation mécanique centrale, d'une sonde de température, d'un réfrigérant vertical et d'une colonne à distillation munie d'un ballon récepteur et d'une ouverture pour prise d'échantillon.

5 On introduit dans le réacteur :

- le 1,3,5,7-tétraméthyl 1,3,5,7-tétrakis(3(2,2,6,6-tétraméthylpypéridinyl 4-oxy) propyl)cyclotérasiloxane (D*4, 10.03 g)
- le triméthoxysilane à fonctions polyéthers dont la formule est décrite ci-dessous (26,26 g) :

10 $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OMe}$

- le polydiméthylsiloxane de formule générale $\text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_x\text{H}$ à 1% en poids de fonctions silanols (121.09 g)
- l'octaméthylcyclotérasiloxane (D4, 17.91 g) et,
- la potasse broyée (0.170 g).

15 Le milieu réactionnel est mis sous agitation et dégazé à l'azote. Le ballon récepteur est refroidi par un bain d'acétone-carboglace. Le milieu réactionnel est alors chauffé 150°C.

Les conditions d'agitation et de chauffage sont maintenues 4 heures et le méthanol est recueilli dans le ballon récepteur.

20 On introduit alors 2.89 g d'acide phosphorique (10% d'acide pur) dans le réacteur et le milieu réactionnel est alors chauffé 1 heure à 150°C. L'huile ainsi obtenue est dévolatilisée (150°C, 400 Pa, 1h30).

b) Les caractéristiques de l'huile obtenue sont données table IV. La structure de l'huile a été confirmée par analyses de résonance magnétique nucléaire et de chromatographie d'exclusion stérique.

Exemple 14

a) Le réacteur est muni d'une agitation mécanique centrale, d'une sonde de température, d'un réfrigérant vertical, d'une ampoule de coulée isobare et d'une ouverture pour prise d'échantillon.

On introduit dans le réacteur :

- le polydiméthylsiloxane à fonctions polyéthers D (32.75 g),
- 0.5 g d'eau et,
- le triméthoxysilane à fonctions polyéthers (6.55 g) dont la structure est décrite ci-dessous :



Le milieu réactionnel est mis sous agitation et dégazé à l'azote. Le milieu réactionnel est alors chauffé 150°C. A cette température, on introduit la potasse (1.13 g, 15% en poids de base pure). Ensuite, on introduit par coulée continue sur 2 heures le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4, 125.41 g) et du 1,3,5,7-tétraméthyl 1,3,5,7-tétrakis(3(2,2,6,6-tétraméthylpypéridinyl 4-oxy)propyl)cyclotétrasiloxane (D*4, 9.75 g).

Les conditions d'agitation et de chauffage sont ensuite maintenues 4 heures. Le milieu est neutralisé par ajout d'acide phosphorique (10% en poids d'acide pur) et le milieu réactionnel est alors chauffé 1 heure à 150°C. L'huile ainsi obtenue est dévolatilisée (150°C, 200 Pa, 1.5 h).

b) Les caractéristiques de l'huile obtenue sont données table IV. La structure de l'huile a été confirmée par analyses de résonance magnétique nucléaire et de chromatographie d'exclusion stérique.

20

Exemple 15

a) Le réacteur est équipé d'une agitation mécanique centrale, d'une sonde de température, d'un réfrigérant vertical, d'une ampoule de coulée isobare et d'une ouverture pour prise d'échantillon.

25

On introduit dans le réacteur :

- le polydiméthylsiloxane à fonctions polyéthers B (108.02 g)
- le triméthoxysilane à fonctions polyéthers (8.57 g) dont la structure est décrite ci-dessous :



30

Le milieu réactionnel est mis sous agitation et dégazé à l'azote. Le milieu réactionnel est alors chauffé 150°C. A cette température, on introduit la potasse (1.667 g, 15% en poids de base pure) et 0.5 g d'eau. On introduit par coulée continue sur 2 heures le mélange de l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4, 148.07 g) et du 1,3,5,7-tétraméthyl 1,3,5,7-tétrakis(3(2,2,6,6-tétraméthylpypéridinyl 4-oxy)propyl) cyclotétrasiloxane (D*4, 11.91 g).

Les conditions d'agitation et de chauffage sont ensuite maintenues 4 heures. Le milieu est alors neutralisé par ajout de 3.42 g d'acide phosphorique (10% en poids d'acide pur) puis chauffé 1 heure à 150°C. L'huile ainsi obtenue est dévolatilisée (150°C, 200 Pa, 1.5 h).

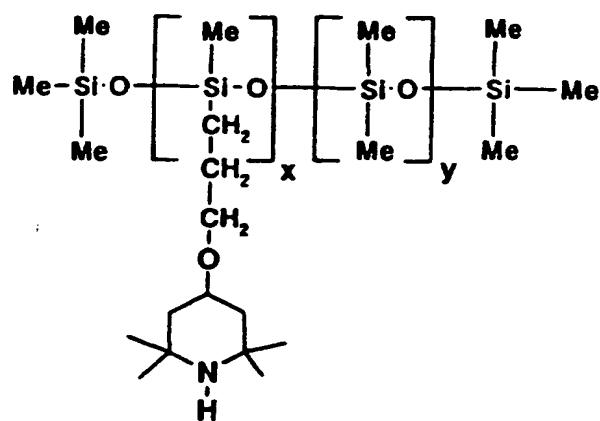
- 5 b) Les caractéristiques de l'huile obtenue sont données table IV. La structure de l'huile a été confirmée par analyses de résonance magnétique nucléaire et de chromatographie d'exclusion stérique.

TESTS

- 10 Les huiles des exemples 1 à 15 et les huiles de l'art antérieur sont testées en application sous forme d'émulsion aqueuse et les mesures d'hydrophilie, d'indice de blanc et d'évaluation du toucher sont effectuées.

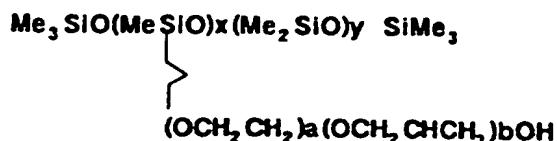
- Les propriétés des tissus traités avec les différentes émulsions des huiles des exemples 1 à 15 ont été comparées, d'une part à celles d'un tissu non traité C1, et d'autre part avec celles de tissus traités respectivement par les composés silicones C2, C3 et la micro-émulsion Rhodorsil® 21827.

Le composé C2 est une huile silicone commercialisée sous le nom Rhodorsil® 21650 par la société Rhône-Poulenc de formule générale :



20

Le composé C3 est une huile silicone polyéther commercialisée par la société Osi sous la référence L7200 de formule générale :



25

La micro-émulsion Rhodorsil® 21827 est constituée d'une huile silicone à fonction amine commercialisée par la société Rhône-Poulenc.

Les émulsions E1 à E17 ont été préparées en mettant en oeuvre la "technique d'inversion de phase".

Les émulsions E1, E2, E3 et E8 sont préparées avec les huiles des exemples 1, 2, 3 et 8 respectivement et ont la composition suivante (en poids):

- 20% d'huile silicone
- 8% d'Imbentin T/060 vendu par la société Dr. W. Kolb AG
- 10 - 0.2% d'acide acétique glacial
- 0.1% de sulfate de sodium
- 2% de l'éther monoglytylique du diéthylène glycol
- 69.7% d'eau.

Les émulsions E4, E5, E6, E7 et E9 à E15 sont préparées respectivement avec les huiles des exemples 4, 5, 6, 7 et de 9 à 15 et ont la composition suivante (en poids) :

- 20% d'huile silicone
- 8% d'Imbentin T/060 vendu par la société Dr. W. Kolb AG
- 0.2% d'acide acétique glacial
- 71.8% d'eau.

20 L'émulsion E16 est préparée à partir du composé C2 et a la composition suivante (en poids) :

- 20% d'huile Rhodorsil® 21650
- 8% de Synpéronic 13/5 vendu par la société ICI
- 0.2% d'acide acétique glacial
- 25 - 0.1% de sulfate de sodium
- 2% de l'éther monoglytylique du diéthylène glycol
- 69.7% d'eau.

L'émulsion E17 est préparée à partir du composé C3 et a la composition suivante (en poids) :

- 30 - 20% de silicone polyéther L7200
- 80% d'eau

Les émulsions E18 à E26 ont été préparées en mettant en oeuvre la "technique dite directe".

35 Les émulsions E18 à E26 préparées avec les huiles des exemples de 1 à 8 et du composé C2 ont la composition suivante (en poids) :
- 69.75% d'eau,

- 6.45% de Rhodasurf BC-610 commercialisé par la société Rhône-Poulenc,
- 2.55% de Rhodasurf BC-420 commercialisé par la société Rhône-Poulenc,
- 0.05% d'acétate de sodium,
- 1.20% d'acide acétique,
- 5 - 20% d'huile silicone.

Les propriétés des émulsions E1 à E17 ont été évaluées à partir des trois mesures suivantes : mesure de non-jaunissement, mesure d'hydrophilie et test de toucher.

10 Les propriétés des émulsions E18 à E26 ont été évaluées à partir des deux mesures suivantes : mesure d'hydrophilie et test de toucher.

Ces évaluations ont été réalisées sur des textiles traités à 1% en poids d'huile silicone.

15 □ Mesure de non-jaunissement :

Le tissu utilisé est un tissu éponge blanc en coton. Le traitement thermique après application est de 9 minutes à 150°C.

L'évaluation du jaunissement est réalisée par la mesure, bien connue dans l'industrie textile, du degré de blanc E313 effectuée sur le spectrophotocolorimètre ACS Sensor II commercialisé par la société Datacolor avec l'emploi de l'illuminant D65 reproduisant la lumière du jour.

20 □ Test de toucher :

Le tissu utilisé est un tissu éponge en coton. Après application, le tissu est séché à l'air ambiant pendant 24 heures. Après un traitement thermique à 150°C pendant 1 minute 30, le tissu est placé 24 heures en conditionnement ($23 \pm 2^\circ\text{C}$, $50\% \pm 5$ d'humidité relative). L'évaluation du doux se fait par différents testeurs à qui on demande de classer les échantillons du plus râche au plus doux. Les résultats sont exprimés soit en toucher agréable doux (AD) soit en toucher non agréable, sans douceur (NAD).

25 □ Mesure d'hydrophilie :

Le tissu utilisé est un tissu polyester/coton (50/50), armure taffetas (E1 à E17) ou un tissu jersey 100% coton (E18 à E26).

Le traitement thermique après application est de 5 minutes à 170°C. Le tissu est laissé à température ambiante pendant 24 heures. Les mesures d'hydrophilie se font par le test de goutte Tegewa qui mesure le temps d'absorption d'une goutte d'eau à la surface du textile.

35 Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux V et VI.

5

	D4	A	B	C	MD ₄ M	D*4	potasse aqueuse		acide phosphorique à 10%.
							[conc]	masse	
exemple 1	91.53	5.89	-	-	0.781	3.26	21.18	0.472	7.88
exemple 2	92.3	5.90	-	-	-	3.26	20.93	0.478	7.98
exemple 3	88.27	11.41	-	-	-	3.16	27.35	0.366	6.11
exemple 4	65.67	38.68	-	-	-	5.34	27.35	0.366	6.11
exemple 5	78.09	21.37	-	-	-	5.90	27.35	0.366	6.11
exemple 6	91.26	-	92.33	-	-	7.64	27.55	0.617	2.84

Tableau I

10

15

	D4	C	D*4	KOH à 15%	H ₃ PO ₄ à 10%
exemple 7	167.70	68.59	13.72	1.667	3.42
exemple 8	158.89	77.87	13.24	1.667	3.42

Tableau II

5

	x	y	z	a	b	viscosité (mPa.s)	masse d'huile (g)	masse distillat (g)
exemple 1	395	1.5	4	10	2	25 325	91.3	10.0
exemple 2	790	3	8	10	2	>30 000	93.8	8.15
exemple 3	395	3	4	10	2	>30 000	101	7.6
exemple 4	93	3	2	10	2	702	92.6	19.75
exemple 5	191	3	4	10	2	1 699	95.6	9.4
exemple 6	283	9	6	20	5	5 014	176.6	17.5
exemple 7	473	15	10	11	0	> 30 000	227.7	24.52
exemple 8	403	15	8.5	11	0	> 30 000	225.4	22.61

Tableau III

10

	x	w+y'	z	y'	R	a	b	viscosité (mPa.s)	masse d'huile (g)	masse distillat (g)
exemple 9	392	2	4	0	OMe	-	-	6 000	62.1	7.7
exemple 10	473	15	10	0	OMe	-	-	1 745	166.3	11.2
exemple 11	473	15	10	0	OMe	-	-	1 457	163	15.3
exemple 12	473	15	10	0	OMe	-	-	14 331	162	15
exemple 13	210	4	4.4	0	OMe	-	-	6 812	161	14
exemple 14	190	1	4	3	Me	10	2	743	128	44.94
exemple 15	379	2	8	9	Me	20	5	4 960	260.5	19.5

15

Tableau IV

5

émulsion	exemple	Degré de blanc*	toucher	hydrophilie (s) PE/coton
E1	exemple 1	70.5	AD	40
E2	exemple 2	70.5	AD	>60
E3	exemple 3	70.5	AD	39
E4	exemple 4	70.6	AD	6
E5	exemple 5	71.2	AD	8
E6	exemple 6	70.0	AD	4
E7	exemple 7	66.6	AD	15
E8	exemple 8	69.3	AD	10
E9	exemple 9	70.5	AD	76
E10	exemple 10	71.3	AD	35
E11	exemple 11	69.1	AD	6
E12	exemple 12	69.4	AD	13
E13	exemple 13	70.7	AD	105
E14	exemple 14	67.8	AD	5
E15	exemple 15	69.7	AD	12
Pas de produit silicone	C1	70	NAD	9
E16	C2	70	AD	75
Rhodorsil 21827	-	57.3	AD	> 180
E17	C3	68.9	NAD	2

Tableau V

émulsion	exemple	toucher	hydrophilie (s) 100% coton
E18	exemple 1	AD	2
E19	exemple 2	AD	2
E20	exemple 3	AD	1
E21	exemple 4	AD	1-2
E22	exemple 5	AD	< 1
E23	exemple 6	AD	1-2
E24	exemple 7	AD	1-2
E25	exemple 8	AD	1-2
E26	C2	AD	3-4
Pas de produit silicone	C1	NAD	0

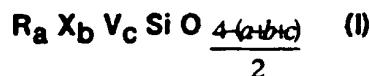
10

Tableau VI

REVENDICATIONS

1. Procédé de conditionnement de matières textiles apportant un toucher agréable, une bonne hydrophobie et une absence de jaunissement aux dites matières textiles, dans lequel les matières textiles sont mises en contact avec une composition comprenant au moins un polyorganosiloxane linéaire, cyclique ou tridimensionnel, porteur de fonction(s) amine(s) substituée(s) et, de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 500 000 grammes, de préférence de l'ordre de 10 000 à 300 000 grammes caractérisé par les points suivants :

- 5 □ le polyorganosiloxane comprend des motifs identiques ou différents de formule générale (I) :



15 dans laquelle :

$$(1) \quad a = 0, 1, 2 \text{ ou } 3$$

$$b = 0, 1, 2 \text{ ou } 3$$

$$c = 0, 1, 2 \text{ ou } 3$$

$$a+b+c \leq 3$$

20 (2) les symboles R sont identiques et/ou différents et représentent un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les radicaux alkoxy linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle et, de préférence un radical hydroxy, un radical éthoxy, un radical methoxy ou un radical méthyle.

25 (3) les symboles X sont des restes fonctionnels identiques et/ou différents et représentent un polyether de formule :



α et β sont des valeurs décimales totalement indépendantes telles que :

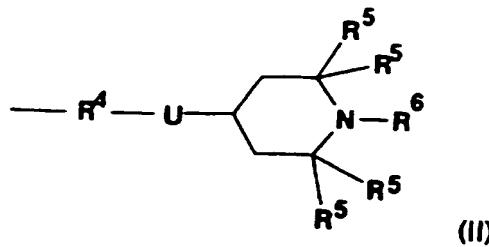
$$30 \quad \alpha \geq 0, \beta > 0 \quad \text{et} \quad 100 \times \alpha / (\alpha + \beta) \geq 50,$$

R^2 est un atome d'hydrogène, COR³ ou un radical alkyle linéaire et,

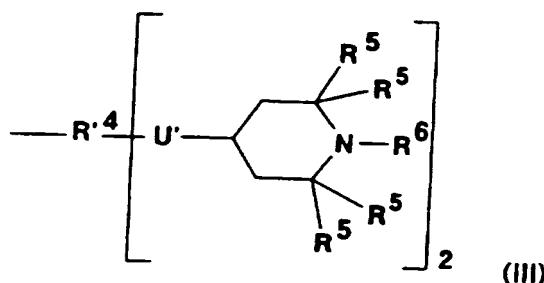
R^3 est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire.

- (4) les symboles V sont des restes fonctionnels identiques et/ou différents et représentent un reste à groupe(s) pipéridinyle(s) stériquement encombré(s) choisi parmi :

5

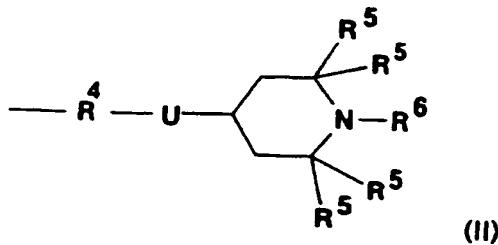


OU



Pour les restes de formule (II) :

10



15

20

- * R^4 est un radical hydrocarboné divalent choisi parmi :
 - les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés, ayant 2 à 18 atomes de carbone;
 - les radicaux alkylène-carbonyle dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 20 atomes de carbone;
 - les radicaux alkylène-cyclohexylène dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 12 atomes de carbone et la partie cyclohexylène comporte un groupement OH et éventuellement 1 ou 2 radicaux alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone;
 - les radicaux de formule $-R^7-O-R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 identiques ou différents représentent des radicaux alkylènes ayant 1 à 12 atomes de carbone;

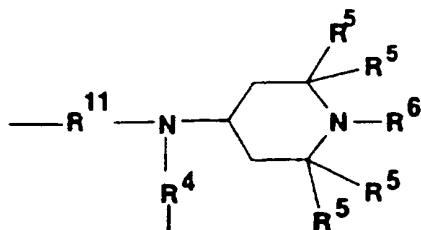
5

10

15

20

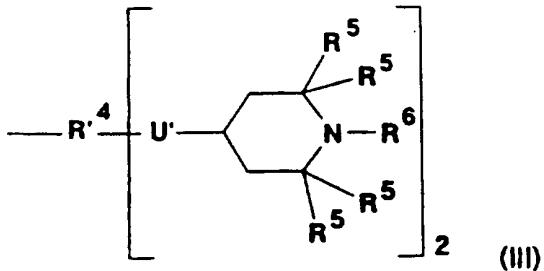
- les radicaux de formule $-R^7-O-R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 ont les significations indiquées précédemment et l'un d'entre eux ou les deux sont substitués par un ou deux groupement(s) $-OH$;
- les radicaux de formule $-R^7-COO-R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 ont les significations indiquées précédemment;
- les radicaux de formule $-R^8-O-R^9-O-CO-R^8$ dans laquelle les radicaux R^8 et R^9 identiques ou différents, représentent des radicaux alkylènes ayant 2 à 12 atomes de carbone et le radical R^9 est éventuellement substitué par un radical hydroxyle;
- U représente $-O-$ ou $-NR^{10}-$, R^{10} étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone et un radical divalent de formule :



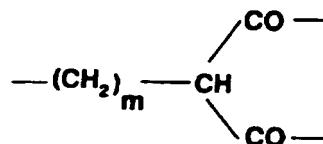
dans laquelle R^4 a la signification indiquée précédemment, R^5 et R^6 ont les significations indiquées ci-après et R^{11} représente un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, l'un des liens valentiels (celui de R^{11}) étant relié à l'atome de $-NR^{10}-$, l'autre (celui de R^4) étant relié à un atome de silicium;

- * les radicaux R^5 sont identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant 1 à 3 atomes de carbone et le radical phényle;
- * le radical R^6 représente un radical hydrogène ou le radical R^5 ou $O\cdot$.

Pour les restes de formule (III) :

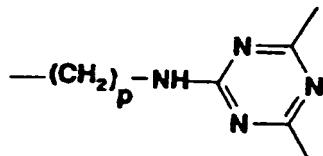


- R⁴ est choisi parmi un groupement trivalent de formule :



où m représente un nombre de 2 à 20,

et un groupement trivalent de formule :



où p représente un nombre de 2 à 20;

5

- U' représente -O- ou NR¹², R¹² étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone;
- * R⁵ et R⁶ ont les mêmes significations que celles données à propos de la formule (II).

10

- le taux de motifs Q et T étant inférieur ou égal à 10% en mole;
- le taux de motifs de formule (I) dans lequel l'atome de silicium porte un reste fonctionnel X est inférieur ou égal à 20% en mole; et,
- le taux de motifs de formule (I) dans lequel l'atome de silicium porte un reste fonctionnel V est inférieur ou égal à 20% en mole;

15

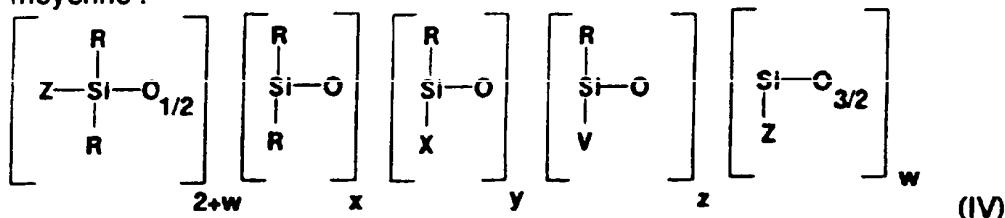
- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins un des restes fonctionnels X du polyorganosiloxane est tel que :

$$0 < \alpha \leq 80, 1 \leq \beta \leq 60 \text{ et } 100 \times \alpha / (\alpha + \beta) \geq 80.$$

20

- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'au moins un des restes fonctionnels X du polyorganosiloxane est tel que α est compris entre 8 et 25 et β est compris entre 0 et 7.
- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins un des restes fonctionnels X du polyorganosiloxane est tel que n est égal à 3.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polyorganosiloxane mis en oeuvre est un polyorganosiloxane de formule moyenne :



5 dans laquelle :

- (1') les symboles R sont identiques ou différents et ont les significations données dans la revendication 1;
- (2') les symboles X sont identiques ou différents et ont les significations données dans la revendication 1;
- 10 (3') les symboles V sont identiques ou différents et ont les significations données dans la revendication 1;
- (4') les symboles Z sont identiques ou différents et représentent R, X et/ou V tels que définis dans la revendication 1; et
- (5') x, y, z et w sont des valeurs décimales totalement indépendantes choisies en respectant les taux de motifs de (5), (6) et (7) de la revendication 1 et telles que :
 - $10.4 < x + y + z + w < 3000$
 - $10 < x < 2500$
 - $0.2 < y < 450$
 - 20 - $0.2 < z < 450$
 - $0 < w < 300$

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les valeurs décimales indépendantes x, y, z, et w du polyorganosiloxane sont telles que :

- 25 - $100 < x < 2000$
- $2 < y < 20$
- $0.8 < z < 20$
- $0 < w < 20$

- 30 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition contenant le polyorganosiloxane est sous forme liquide.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que la composition contenant le polyorganosiloxane sous forme liquide est une émulsion aqueuse.
- 5 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le dit procédé est mis en œuvre sur une matière tissée, tricotée ou non tissée, la dite matière étant à base de coton, polyester, polyamide, viscose, polyacrylate, laine, et/ou acétate de cellulose.
- 10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la quantité de polyorganosiloxane déposée sur la matière textile traitée correspond à une quantité comprise entre 0,1 et 2% en poids par rapport au poids de la matière textile sèche traitée.
- 15 11. Procédé de préparation des polyorganosiloxanes de formule (I) mis en œuvre dans le procédé de conditionnement de matières textiles selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le procédé fait intervenir des réactions de redistribution-condensation ou des réactions de redistribution s'effectuant en présence de composés comprenant au moins un premier composé fonctionnalisé avec un motif V et un second composé fonctionnalisé avec un motif X; lesdits composés étant :
- 20 - soit au moins un composé polyorganosiloxane fonctionnalisé ou non, linéaire, ramifié et cyclique et au moins un silane ayant au moins une liaison Si-C liée à un groupement organique monovalent avec au moins une liaison Si-O-C portant un groupement hydrocarboné qui peut être remplacé par une liaison éther-oxygène, ou
- 25 - soit au moins deux composés polyorganosiloxanes fonctionnalisés ou non, linéaires, ramifiés et cycliques.
- 30 12. Procédé de préparation des polyorganosiloxanes selon la revendication 11, caractérisé en ce que le silane utilisé a pour formule :



dans laquelle :

- les symboles Z sont des restes fonctionnels identiques ou différents et ont les significations données ci-dessus pour la formule (IV);
- les symboles R sont identiques ou différents et ont les significations données ci-dessus pour la formule (I).

13. Procédé de préparation des polyorganosiloxanes selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que les polyorganosiloxanes utilisés sont des polydiorgano-siloxanes cycliques ayant comme formule générale :

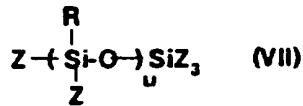


5 dans laquelle :

- les symboles R sont identiques et/ou différents ayant les significations données ci-avant pour la formule (I) et, de préférence les symboles R sont des radicaux alkyles;
- les symboles Z sont identiques ou différents et ont les significations données ci-avant pour la formule (IV) et, de préférence les groupements Z sont identiques.
- s est un nombre entier compris entre 3 et 10.

10 14. Procédé de préparation des polyorganosiloxanes selon la revendication 13, caractérisé en ce que les symboles R sont des radicaux alkyles, et plus 15 particulièrement des radicaux méthyles.

15 16. Procédé de préparation des polyorganosiloxanes selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que les polyorganosiloxanes utilisés sont des polyorganosiloxanes linéaires fonctionnalisés ayant comme formule générale :



20 dans laquelle :

- les symboles R sont identiques et/ou différents et ont les significations données ci-avant pour la formule (I) et, de préférence les symboles R sont des radicaux alkyles;
- les symboles Z sont identiques ou différents et ont les significations données ci-avant pour la formule (IV);
- u est un nombre entier compris entre 2 et 3000.

25 30 16. Procédé de préparation des polyorganosiloxanes selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que les symboles R sont des radicaux alkyles, méthoxy et/ou hydroxy, et plus particulièrement des radicaux méthyles.

17. Procédé de préparation des polyorganosiloxanes selon la revendication 15, caractérisé en ce que les composés définis par la formule (VII) sont :



dans lesquelles u est un nombre entier compris entre 2 et 3000.

5

18. Procédé de préparation des polyorganosiloxanes selon l'une des revendications 11 à 17, caractérisé en ce que l'on procède par coulée des polyorganosiloxanes fonctionnalisés de formules (VI) lorsque Z est égal à R ou V, et/ou des composés de formule (VII) lorsque Z est égal à V sur les composés de formules (VI) et/ou (VII) lorsque Z est égal à X.
- 10
19. Procédé de préparation des polyorganosiloxanes selon la revendication 18, caractérisé en ce que le temps de coulée des polyorganosiloxanes fonctionnalisés de formules (VI) et (VII) dans le milieu réactionnel est au plus équivalent à la moitié du temps global de chauffe du milieu réactionnel.
- 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte mal Application No
PCT/FR 97/00378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D06M15/643 D06M15/647 C08G77/388 C08G77/26 C08G77/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 D06M C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 578 144 A (PFERSEE CHEM FAB) 12 January 1994 see the whole document ---	1-19
A	EP 0 659 930 A (RHONE POULENC CHIMIE) 28 June 1995 see the whole document ---	1-19
A	INTERNATIONAL DYER, vol. 180, no. 10, 1 October 1995, page 11, 15 XP000533466 "HINDERED AMINE HOLDS KEY TO NON-YELLOWING TEXTILE SOFTENER" see figure 1 ---	1-19
A	EP 0 404 698 A (RHONE POULENC CHIMIE) 27 December 1990 see the whole document ---	1-19
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

21 May 1997

Date of mailing of the international search report

29.05.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Blas, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 97/00378

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 973 643 A (O'LENICK JR ANTHONY J) 27 November 1990 see the whole document ---	1-19
A	EP 0 546 231 A (RHONE POULENC CHIMIE) 16 June 1993 cited in the application see the whole document -----	1-19

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/FR 97/00378

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0578144 A	12-01-94	DE 4222483 A BR 9302789 A JP 7010999 A US 5612409 A		13-01-94 16-02-94 13-01-95 18-03-97
EP 0659930 A	28-06-95	FR 2714402 A AU 8046494 A BR 9405456 A CA 2139013 A CN 1116258 A JP 7216754 A US 5540952 A		30-06-95 06-07-95 19-09-95 28-06-95 07-02-96 15-08-95 30-07-96
EP 0404698 A	27-12-90	FR 2648821 A JP 3095228 A US 5075403 A US 5147578 A		28-12-90 19-04-91 24-12-91 15-09-92
US 4973643 A	27-11-90	US 5073619 A US 5070168 A		17-12-91 03-12-91
EP 0546231 A	16-06-93	FR 2670221 A CA 2057136 A IL 100246 A JP 4289276 A US 5277968 A		12-06-92 07-06-92 21-10-94 14-10-92 11-01-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D de Internationale No
PCT/FR 97/00378

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 D06M15/643 D06M15/647 C08G77/388 C08G77/26 C08G77/46

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 D06M C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porte la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications vistées
A	EP 0 578 144 A (PFERSEE CHEM FAB) 12 Janvier 1994 voir le document en entier ---	1-19
A	EP 0 659 930 A (RHONE POULENC CHIMIE) 28 Juin 1995 voir le document en entier ---	1-19
A	INTERNATIONAL DYER, vol. 180, no. 10, 1 Octobre 1995, page 11, 15 XP000533466 "HINDERED AMINE HOLDS KEY TO NON-YELLOWING TEXTILE SOFTENER" voir figure 1 ---	1-19
A	EP 0 404 698 A (RHONE POULENC CHIMIE) 27 Décembre 1990 voir le document en entier ---	1-19
	-/-	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 Mai 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29.05.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Blas, V

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: Internationale No
PCT/FR 97/00378

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 973 643 A (O'LENICK JR ANTHONY J) 27 Novembre 1990 voir le document en entier ---	1-19
A	EP 0 546 231 A (RHONE POULENC CHIMIE) 16 Juin 1993 cité dans la demande voir le document en entier -----	1-19

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à membres de familles de brevets

Doc. : Internationale No

PCT/FR 97/00378

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0578144 A	12-01-94	DE 4222483 A BR 9302789 A JP 7010999 A US 5612409 A	13-01-94 16-02-94 13-01-95 18-03-97
EP 0659930 A	28-06-95	FR 2714402 A AU 8046494 A BR 9405456 A CA 2139013 A CN 1116258 A JP 7216754 A US 5540952 A	30-06-95 06-07-95 19-09-95 28-06-95 07-02-96 15-08-95 30-07-96
EP 0404698 A	27-12-90	FR 2648821 A JP 3095228 A US 5075403 A US 5147578 A	28-12-90 19-04-91 24-12-91 15-09-92
US 4973643 A	27-11-90	US 5073619 A US 5070168 A	17-12-91 03-12-91
EP 0546231 A	16-06-93	FR 2670221 A CA 2057136 A IL 100246 A JP 4289276 A US 5277968 A	12-06-92 07-06-92 21-10-94 14-10-92 11-01-94

